Über den Einfluss des molekularen elektrostatischen Feldes eines Lösungsmittels auf das optische Drehvermögen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Noemi Gutzwiller
aus Oberwil (Baselland)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., A. G.
1945

Über den Einfluss des molekularen elektrostatischen Feldes eines Lösungsmittels auf das optische Drehvermögen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Noemi Gutzwiller
aus Oberwil (Baselland)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., A. G.
1945

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. Hagenbach und Dr. E. Miescher

Basel, den 27. Februar 1945.

Der Dekan

Prof. Dr. P. Huber.

R. UNIV
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Physica Acta, XVIII. Jahrgang, No. 7, 1945.

Über den Einfluss des molekularen elektrostatischen Feldes eines Lösungsmittels auf das optische Drehvermögen

von **N. Gutzwiller.**

Zusammenfassung. Von allen Kräften, die auf eine in einem Lösungsmittel gelöste, optisch aktive Substanz wirken, hat in vielen Fällen das von den permanenten Dipolen der Flüssigkeitsmoleküle verursachte elektrostatische Feld den grössten Einfluss auf die Drehung. Zwischen diesem Feld und der Drehung besteht nach BECKMANN und COHEN sowie nach MARKS und BECKMANN[1])[2]) eine lineare Beziehung. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten, um das Dipolfeld abzuändern und damit diese Relation nachzuprüfen.

In dieser Arbeit werden beide Fälle untersucht. Dabei wird an Lösungen von Diäthyltartrat in acht verschiedenen Lösungsmitteln durch Messung der Drehung und der Dielektrizitätskonstanten gezeigt, dass die Drehung als Funktion von $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ in der graphischen Darstellung angenähert eine Gerade ergibt. Abweichungen der Punkte von der Geraden sind von vorneherein zu erwarten, da ausser dem Dipolfeld noch andere molekulare Kräfte wirksam sind.

Ohne derartige Nebenwirkungen kann das Dipolfeld abgeändert werden, indem als Lösungsmittel das Gemisch zweier Flüssigkeiten benützt wird, von welchen die eine einen permanenten Dipol besitzt, die andere dipollos ist. Hier ergeben sich beim Auftragen der Drehungsänderungen als Funktion der als Mass für das Dipolfeld dienenden Molekularpolarisation der polaren Lösungsmittelkomponente recht vollständige Gerade.

Als Spezialfall wurde der Einfluss der Unlöslichkeit der aktiven Substanz in der unpolaren Lösungsmittelkomponente untersucht. Auch hier wird die Gültigkeit der theoretischen Relation bestätigt. Nur bei hohen Dipolkonzentrationen fand man eine merkliche Abweichung. Neu ist auch die Verwendung des Lösungsmittels Pyridin, das weder ein Benzol- noch ein Cyclohexan-Derivat ist. Die Kurven verlaufen vollkommen normal.

Solche Untersuchungen werden hier zum erstenmal für ein ganzes Spektralgebiet durchgeführt. Dabei tritt die Anomalie der Rotationsdispersion des Tartrates in diesen Darstellungen keineswegs in Erscheinung.

I. Drehvermögen und elektrostatisches Lösungsmittelfeld.

§ 1. Das Drehvermögen einer optisch aktiven Substanz hängt in verwickelter Weise vom Lösungsmittel ab. Beckmann und Cohen[1]) ist es in einem Fall gelungen, zwischen der Drehung einer aktiven Substanz und einer Eigenschaft der Lösungsmittel einen Zusammenhang zu finden, der aus der Theorie der optischen Aktivität folgt und experimentell nachgeprüft werden kann.

Weisen die Moleküle der Lösungsmittel einen elektrischen Dipol auf, so befinden sich die gelösten aktiven Moleküle in einem elektrostatischen Feld, das für die einzelnen Flüssigkeiten verschieden ist. Beckmann und Cohen[1]) haben gezeigt, dass zwischen der Drehung und dem auf die aktiven Moleküle wirkenden Dipolfeld eine nachprüfbare Beziehung besteht. Es gilt

$$[A] = \frac{[\alpha]^t_{\nu,c}}{n^2+2} = a + bF \qquad (1)$$

wobei $[\alpha]^t_{\nu,c}$ = die spezifische Drehung bei der Temperatur t für die Frequenz ν und die Konzentration c,

n = der Brechungsindex der Lösung bei der Temperatur t für die Frequenz ν,

a, b = Konstanten,

F = das auf die optisch aktiven Moleküle wirkende Dipolfeld.

Diese Grösse $[A]$ wird von Beckmann und Cohen[1]) mit dem Ausdruck „rotivity" bezeichnet, man könnte ihn deutsch „reduzierte Drehung" nennen.

Der Einfluss des Brechungsindexes der Lösungen wird dadurch eliminiert, dass man nicht das Verhalten der spezifischen Drehung $[\alpha]$, sondern das der Grösse $\frac{[\alpha]}{n^2+2}$ untersucht. Die ausser dem Dipolfeld vorhandenen Kräfte werden vernachlässigt und machen sich als Unregelmässigkeiten bei der Nachprüfung der für das Dipolfeld aufgestellten Beziehung bemerkbar.

§ 2. Änderung des Dipolfeldes. Das auf die optisch aktiven Moleküle wirkende Dipolfeld kann auf zwei Arten leicht messbar abgeändert werden.

a) Man untersucht das Verhalten der Drehung eines bestimmten Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln bei gleicher Volumkonzentration und für die gleiche Wellenlänge. Für das Dipolfeld in den einzelnen Lösungsmitteln gilt nach Beckmann und Cohen[1])

$$F = \frac{2\mu_1}{d^3} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \qquad (2)$$

wobei μ_1 = das Dipolmoment der gelösten aktiven Moleküle,

d = der mittlere Abstand zweier Molekülzentren,

ε = die Dielektrizitätskonstante der Lösung.

Der mittlere Molekülabstand d ist in den verschiedenen Lösungsmitteln verschieden. Wenn aber für eine Messreihe nur Lösungsmittel von ähnlicher Molekülgestalt benützt werden, kann man diese Abstände einander gleichsetzen. Aus den Gleichungen (1) und (2) folgt dann

$$[A] = \frac{[\alpha]}{n^2+2} = a + b \cdot \frac{2\mu_1}{a^3} \cdot \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = a + b' \cdot \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}. \quad (3)$$

Zur Nachprüfung dieser Relation benützen die Autoren die Drehung von Menthyl-o-nitrobenzoat und von Menthyl-methylnaphthalat in einer Reihe aromatischer Lösungsmittel (monosubstituierte Benzolkerne). Siehe Zusammenstellung (5). In Fig. 1a) und 1b) sind für die Lösungen der beiden aktiven Substanzen die Drehungen $[A]$ gegen $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ aufgetragen für die Wellenlänge $\lambda = 5461$ AE. Die Abweichungen der Punkte von der Geraden werden durch die neben der Dipolwirkung vorhandenen Einflüsse der bei der Ableitung von Gleichung (3) vernachlässigten Kräfte verursacht.

b) Man kann aber auch die aktive Substanz in der Mischung zweier Lösungsmittel lösen, von welchen das eine einen permanenten Dipol besitzt, das andere dipollos ist. Wird das Mengenverhältnis der beiden Lösungsmittel geändert, so ändert sich auch das Dipolfeld, da dieses von der Konzentration der Dipole abhängt. Für diesen Fall zeigten Beckmann und Cohen[1]) und Marks und Beckmann[2]), dass die durch 1 gr des polaren Lösungsmittels verursachte Drehungsänderung der Molekularpolarisation der polaren Lösungsmittelkomponente proportional ist. Es gilt also

$$\frac{[A]-[A_0]}{w_3} = g + k P_3 \quad (4)$$

wobei $[A]$ = die Drehung in den verschiedenen Lösungsmittelmischungen,
$[A_0]$ = die Drehung im unpolaren Lösungsmittel,
w_3 = die in 100 cm³ Lösung vorhandene Gewichtsmenge an polarem Lösungsmittel,
g, k = Konstanten,
P_3 = die Molekularpolarisation des polaren Lösungsmittels, definiert nach Debye[3]) durch

$$P_3 = \frac{4\pi}{3} \cdot N \cdot \left(p + \frac{\mu_3^2}{kT}\right)$$

wobei p = die Polarisierbarkeit der polaren Moleküle,
μ_3 = das Dipolmoment der polaren Moleküle, oder, da sich die polaren Moleküle mit wachsender Konzentration aneinanderlagern, das Moment der bei dieser Assoziation entstehenden Komplexe.

P_3 kann für jede Lösung aus deren Dielektrizitätskonstanten ε bestimmt werden und ist proportional $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$, siehe V. § 9, Apparate und Messmethoden.

An Diacetyl-diäthyl-tartrat, Limonen, Dipropionyl-diäthyl-tartrat und Menthyl-acetat in Mischungen von Cyclohexan- und Benzolderivaten wiesen Beckmann und Cohen[1]) und Marks und Beckmann[2]) die Gültigkeit der Gleichung (4) nach und zeigten, dass in den meisten Fällen, von kleinen Dipolkonzentrationen bis zur reinen Dipolflüssigkeit als Lösungsmittel, die Punkte innerhalb der Messfehler auf Geraden liegen. Ausser für $\lambda = 5461$ AE wurden einige Messungen für $\lambda = 5895$ AE ausgeführt und es wurde dazu bemerkt, die Ergebnisse seien für beide Wellenlängen die gleichen.

Diese Beziehungen werden in der vorliegenden Arbeit an weiteren Substanzen nachgeprüft, wobei die Messungen für mehrere Wellenlängen ausgeführt werden.

II. Verschiedene aktive Substanzen in der gleichen Lösungsmittelreihe.

§ 3. Relation (3) wird nun an mehreren aktiven Substanzen nachgeprüft, die in der gleichen Lösungsmittelreihe gelöst werden. Für eine bestimmte aktive Substanz wird für jede Lösung die Drehung $[A]$ gegen $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ aufgetragen und durch die so erhaltenen Punkte eine Gerade gelegt. Man kann dazu schon vorhandene Drehungsmessungen benützen und nimmt für n und ε an Stelle der Werte für die Lösungen diejenigen für die reinen Lösungsmittel. Bei kleinen Konzentrationen des aktiven Stoffes können die dadurch entstehenden Fehler vernachlässigt werden.

Die betrachtete Lösungsmittelreihe besteht aus einem Teil der schon von Beckmann und Cohen verwendeten Benzolderivate.

Die Angaben der Dipole sind der Stereochemie von Freudenberg entnommen[10]).

(1) Benzaldehyd . . . . . $\mu_1 = 2{,}75 \cdot 10^{-18}$ E.S.E.
(2) Anilin . . . . . $\mu_1 = 1{,}54 \cdot$ „ „
(3) Nitrobenzol. . . . . $\mu_1 = 3{,}90 \cdot$ „ „
(4) Benzonitril . . . . . $\mu_1 = 3{,}92 \cdot$ „ „
(5) Chlorbenzol . . . . . $\mu_1 = 1{,}55 \cdot$ „ „ (5)
(6) Benzol . . . . . $\mu_1 = 0{,}00 \cdot$ „ „
(7) Toluol . . . . . $\mu_1 = 0{,}40 \cdot$ „ „
(8) Xylol (Mischung aus Ortho-, Meta- und Paraxylol)
(9) Anisol . . . . . $\mu_1 = 1{,}23 \cdot 10^{-18}$ E.S.E.

Die Moleküle dieser Flüssigkeiten sind sich sehr ähnlich und unterscheiden sich hauptsächlich durch ihre Dipolmomente. Für diese Lösungsmittel werden aus Drehungsmessungen von Rule und Hill[4]) an Octyl-Phthalsäure und Methyl-Octyl-Phthalat sowie aus Messungen von Rule und Chamberts[5]) an Pinan die für die

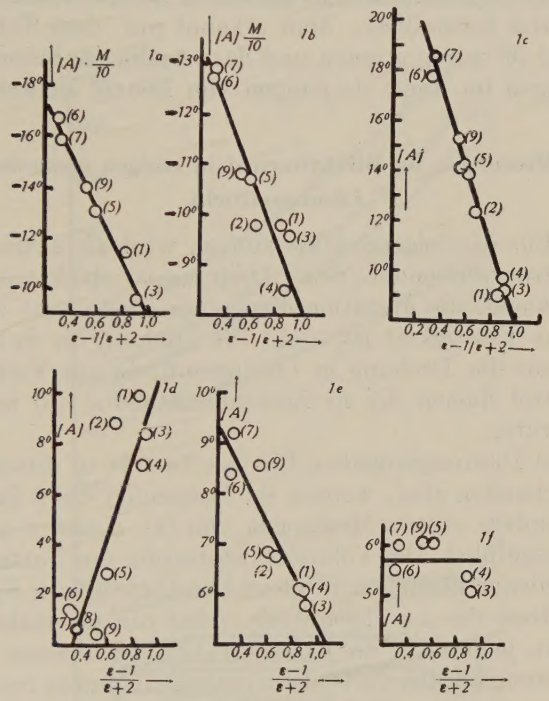

Fig. 1.

$[A] = \frac{[\alpha]}{n^2+2}$ als Funktion von $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ für:

1a) Menthyl-o-Nitro-benzoat.
1b) Menthyl-Methyl-naphtalat.
1c) Octyl-Phtalsäure.
1d) Diäthyltartrat.
1e) Methyl-Octyl-phtalat.
1f) Pinan.

Die Bezifferung bezieht sich auf die Lösungsmittelangaben von Fig. 2.

Aufstellung der Geraden (3) nötigen Zahlenwerte gerechnet (Fig. 1c, 1e, 1f). Dazu kommen die aus eigenen Messungen erhaltenen Werte für Diäthyltartrat, Fig. 1d (s. nächster Abschnitt). Das hier mit Octyl-Phthalsäure gerechnete Beispiel 1c steht in noch besserem Einklang mit der Gleichung (3) als die von Beckmann und Cohen

selbst gegebenen Geraden der Fig. 1a und 1b. Pinan hat kein Dipolmoment ($\mu_1 = 0$), daher hat nach Gleichung (3) das elektrostatische Lösungsmittelfeld keinen Einfluss auf sein Drehvermögen und die Gerade in Fig. 1f verläuft horizontal.

Ein systematisches Verhalten der Abweichungen von der Geraden ist an den hier zusammengestellten Beispielen nicht für jedes Lösungsmittel feststellbar. Man erkennt nur, dass Toluol (7) und Nitrobenzol (3) wenig streuen und dass Anilin (2) besonders grosse Abweichungen im Sinne derjenigen von Benzol aufweist.

III. Messungen an Diäthyltartrat in einigen aromatischen Lösungsmitteln.

§ 4. Für die folgenden Messungen wird als aktive Substanz Diäthyltartrat verwendet. Seine Drehung ist stark vom Lösungsmittel abhängig, die Rotationsdispersion ist anomal und da das Tartrat eine Flüssigkeit ist, steht die Drehung in Substanz zum Vergleich mit der Drehung in Lösungsmitteln zur Verfügung. Als Lösungsmittel dienen die in Zusammenstellung (5) angegebenen Benzolderivate.

Obwohl Drehungsangaben für das Tartrat in diesen Lösungsmitteln vorhanden sind, werden im Folgenden diese Zahlen nicht benützt, sondern eigene Messungen von $[\alpha]$, n und ε am gleichen Material ausgeführt. Die Volumkonzentration des Tartrates ist für die verschiedenen Lösungen die gleiche und beträgt nur 3 gr/100 cm³, da der Einfluss des Lösungsmittels sicher um so stärker zur Geltung kommt, je geringer die Konzentration des aktiven Stoffes ist. Für jede Lösung werden die Dielektrizitätskonstanten und für sieben Wellenlängen zwischen 6500 AE und 5000 AE die spezifischen Drehungen und Brechungsindices bestimmt. In Fig. 2 ist für die einzelnen Lösungen die Drehung $[A]$ als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Die Bedeutung der Bezifferung folgt aus der Zusammenstellung (5). In Fig. 3 ist für jede der sieben Wellenlängen die Drehung $[A]$ als Funktion von $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$, das dem Feld F nach Gleichung (2) proportional ist, dargestellt. Die Geraden werden, ausgehend von einer Näherung, durch Ausgleichsrechnung gefunden und sind in Fig. 4 zum besseren Vergleich noch einmal gezeichnet. Angabe der Zahlenwerte in Tabelle 1.

§ 5. Diese Geraden zeigen die Änderung der Drehung mit der auf die aktiven Moleküle wirkenden Feldstärke. Der Schnittpunkt der Geraden bei $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = 0{,}52$ ($\varepsilon = 4{,}25$) entspricht der Auf-

hebung (sehr flaches Maximum) der Dispersion für den hier betrachteten Wellenlängenbereich.

Die Streuung der Punkte ist ziemlich gross, es sind ausser dem Dipolfeld auch hier noch andere, die Drehung beeinflussende Kräfte vorhanden, die bei den einzelnen Lösungsmitteln verschieden sind, obwohl deren Moleküle sehr ähnlich gebaut sind.

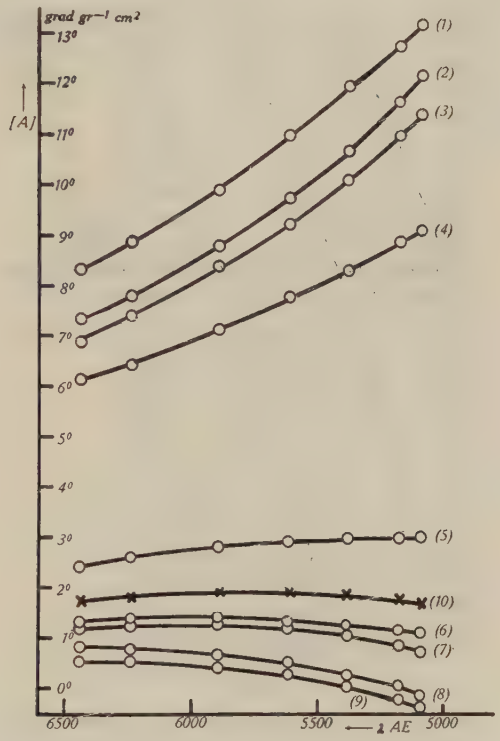

Fig. 2.

Diäthyltartrat in aromatischen Lösungsmitteln.

[*A*] als Funktion der Wellenlänge für die folgenden Lösungsmittel:

(1) Benzaldehyd.	(6) Benzol.
(2) Anilin.	(7) Toluol.
(3) Nitrobenzol.	(8) Xylol.
(4) Benzonitril.	(9) Anisol.
(5) Chlorbenzol.	(10) Diäthyltartrat.

Der Drehung einer optisch aktiven Substanz als Flüssigkeit kommt keine besondere Bedeutung zu, sie entspricht nur der Drehung in einem Lösungsmittel, dessen Moleküle gleich denen der

gelösten Moleküle sind. Diäthyltartrat hat eine Dielektrizitätskonstante von $\varepsilon = 4{,}6$. Die Drehung und Dispersion der Flüssigkeit passen mit diesem Wert überraschend gut in Fig. 2 und 3 hinein (als Kreuze eingetragen), obgleich das Diäthyltartrat als Lösungs-

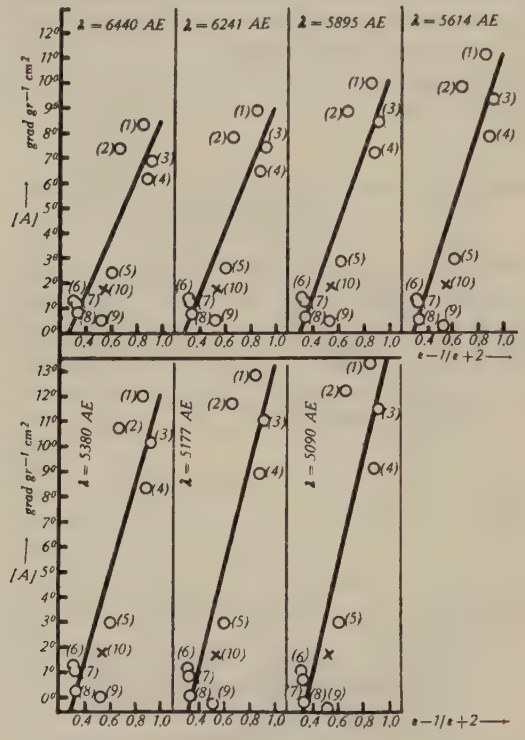

Fig. 3.

Diäthyltartrat in aromatischen Lösungsmitteln.

$[A]$ als Funktion von $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ für die einzelnen Wellenlängen.

Die Bezifferung bezieht sich auf die Lösungsmittelangaben von Fig. 2.

mittel sich sehr stark von den verwendeten Benzolderivaten unterscheidet.

In einem Lösungsmittel mit $\varepsilon = 1$ ist das elektrostatische Lösungsmittelfeld gleich null. Extrapoliert man in Fig. 4 die Drehungswerte für $\varepsilon = 1$, also für $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = 0$, so erhält man Drehung und Dispersion des ungestörten Tartratmoleküls (ungestört in bezug auf Dipolwirkung). Um aus den durch Extrapolation gefundenen

Werten von $[A]$ die spezifische Drehung $[\alpha]$ zu erhalten, müssen die $[A]$ mit dem Faktor $n^2 + 2$ multipliziert werden. Dieser Faktor beträgt hier 3, da für eine Substanz, deren Dielektrizitätskonstante gleich 1 ist, auch $n \sim 1$ ist.

Die Drehung nimmt von $[\alpha]_{6440} = -9{,}6^0$ bis $[\alpha]_{5090} = -22{,}0^0$ ab. Nachprüfbar wären diese Angaben mit Messungen am gasförmigen Aggregatzustand.

Einer beim Wechsel des Lösungsmittels eintretenden Vorzeichenänderung der Drehung kommt sicher in den meisten Fällen

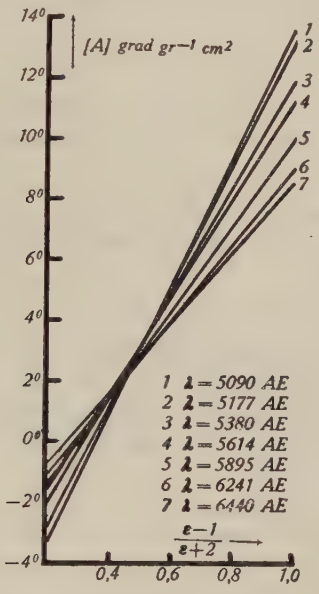

Fig. 4.

Diäthyltartrat in aromatischen Lösungsmitteln.

Zusammenfassung der Figuren 3 zur Übersicht.

gar nicht die Bedeutung zu, die ihr z. B. dadurch beigemessen wird, dass zu ihrer Erklärung direkt eine chemische Bindung zwischen den gelösten und den Lösungsmittelmolekülen angenommen wird.

Schon in dem kleinen hier betrachteten Spektralbereich kommt dies deutlich zum Ausdruck. In Fig. 2 sind in Anisol (9) und Xylol (8) für $\lambda = 5090$ AE die Drehungswerte negativ, in den übrigen Lösungsmitteln positiv, während z. B. für $\lambda = 5614$ AE alle Drehungswerte das gleiche Vorzeichen haben. Dieses Verhalten folgt aus dem Verlauf der Dispersionskurven. Zur Erklärung des

Zeichenwechsels ist die Annahme einer ungewöhnlich starken Beeinflussung durch das Lösungsmittel gar nicht nötig, da ja für das Zustandekommen der verschiedenen Dispersionskurven keine solche Annahme gemacht zu werden braucht. Der oft als Beispiel angegebene Zeichenwechsel von Hexylstearat[6]) mit der spezifischen Drehung $[\alpha] = 2{,}57^0$ in Benzol und $[\alpha] = -2{,}42^0$ in Schwefelkohlenstoff würde wohl auch seine Bedeutung verlieren, wenn der Lösungsmitteleinfluss in bezug auf die Rotationsdispersion zur Untersuchung käme.

Aus der Theorie der optischen Aktivität folgt nach CONDON[7]) für die Drehung $[A]$ einer aktiven Substanz für die Lichtfrequenz ν

$$[A] = \frac{[\alpha]}{n^2+2} = K \nu^2 \beta_\nu \tag{6}$$

wobei K = ein konstanter Zahlenfaktor = $3{,}09\ 10^5\ \mathrm{cm^{-2} \cdot gr^{-1} \cdot sec^2}$, wenn die Drehung in $\mathrm{grad \cdot gr^{-1} \cdot cm^2}$, die Frequenz in $\mathrm{sec^{-1}}$ und β_ν in $\mathrm{cm^4}$ angegeben werden.

ν = die Frequenz des auffallenden Lichtes,

β_ν — die für die Drehung eines Moleküls wesentliche Grösse, welche durch die Theorie auf bekannte Molekülparameter zurückgeführt wird. Es gilt

$$\beta_\nu = \frac{c}{3\pi h} \sum \frac{R_i}{\nu_i^2 - \nu^2} \tag{6'}$$

wobei ν_i = die Eigenfrequenz des aktiven Moleküls,

h = die PLANCK'sche Konstante,

R_i = den ν_i zugeordnete Grössen, welche durch die mit diesen Elektronenübergängen verbundenen elektrischen und magnetischen Momente gegeben werden.

Mit Hilfe von (3) und (6) kann man nun die Änderung von β_ν angeben.

$\lambda = 6241$ AE: β_ν ändert sich von $-4{,}67\ 10^{-35}$ für das ungestörte Molekül ($\varepsilon = 1$) bis $+12{,}6\ 10^{-35}$ für das Molekül in einem grösstmöglichen Dipolfeld ($\varepsilon = \infty$)

$\lambda = 5090$ AE: β_ν ändert sich von $-6{,}49\ 10^{-35}$ für das ungestörte Molekül ($\varepsilon = 1$) bis $+12{,}9\ 10^{-35}$ für das Molekül in einem grösstmöglichen Dipolfeld ($\varepsilon = \infty$).

Dabei sind die Dimensionen für die Drehung [$\mathrm{grad\ gr^{-1}\ cm^2}$], für die Lichtfrequenz [$\mathrm{sec^{-1}}$] und für β_ν [$\mathrm{cm^4}$].

IV. Messungen an Diäthyltartrat in der Mischung zweier Lösungsmittel.

§ 6. Diäthyltartrat in Benzol-Nitrobenzol-Mischungen. Um nun auch Gleichung (4) näher zu untersuchen, wird das Tartrat in Mischungen von Benzol und Nitrobenzol von steigendem Nitrobenzolgehalt gelöst, wobei die Volumkonzentration des Tartrates ungefähr 2,5 gr in 100 $\mathrm{cm^3}$ Lösung beträgt. Die einzelnen Lösungen,

nach steigender Nitrobenzolkonzentration geordnet, werden mit 0) bis 9) bezeichnet. 0) entspricht der Verwendung von reinem Benzol, 9) der Verwendung von reinem Nitrobenzol als Lösungsmittel. Für jede Lösung werden ε, $[\alpha]$ und n bestimmt, die beiden letzteren für die vier Wellenlängen $\lambda = 6241$ AE, $\lambda = 5895$ AE, $\lambda = 5614$ AE und $\lambda = 5245$ AE.

Fig. 5 enthält die Drehungen der einzelnen Lösungen als Funktionen der Wellenlänge. In Benzol 0) geht die Drehung durch ein flaches Maximum, in Nitrobenzol 9) steigt sie mit wachsender Frequenz stark an. Fig. 6 zeigt für jede der vier Wellenlängen die die Abhängigkeit der Drehung von der Nitrobenzolkonzentration w_3. w_3 bedeutet dabei die Anzahl gr Nitrobenzol in 100 cm³ Lösung.

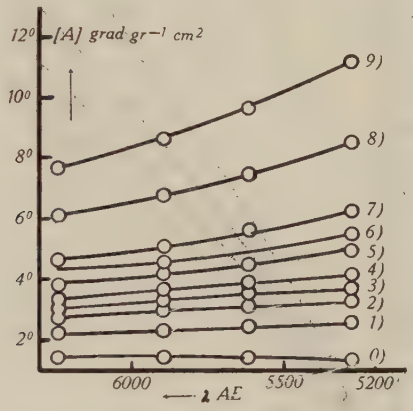

Fig. 5.

Diäthyltartrat in Benzol-Nitrobenzol-Mischungen.

$[A]$ als Funktion der Wellenlänge in

0) Benzol.
1) bis 8) Lösungen steigender Nitrobenzolkonzentration.
9) Nitrobenzol.

Die Kurven schneiden sich infolge der Drehungsanomalie in Benzol bei $w_3 \sim 10$ gr.

Ausgehend von den Drehungswerten $[A_0]$ der Benzollösung werden die durch 1 gr Nitrobenzol verursachten Drehungsänderungen $\frac{[A]-[A_0]}{W_3}$ berechnet und in Fig. 7a, mit dem Faktor 100 multipliziert, als Funktionen von w_3 aufgetragen. Die Abhängigkeit der Molekularpolarisation P_3 des Nitrobenzols von der Konzentration des Nitrobenzols, wie sie aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten bestimmt wird, wird durch die Kurve von Fig. 7b angegeben. Man erhält nun die gesuchte lineare Beziehung zwischen

Drehungsänderung und Molekularpolarisation, wenn man die $\frac{[A]-[A_0]}{w_3}$ d. h. die Ordinaten in Fig. 7a gegen P_3, d. h. die Ordinaten in Fig. 7b, aufträgt. Siehe Fig. 8. Die für die Figuren 5—8 notwendigen Zahlenangaben sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Obgleich sich sowohl die Drehung als auch die Molekularpolarisation sehr stark und gar nicht linear mit der Nitrobenzolkonzentration ändern, gilt Relation (4) sehr gut, sogar bis zur reinen Di-

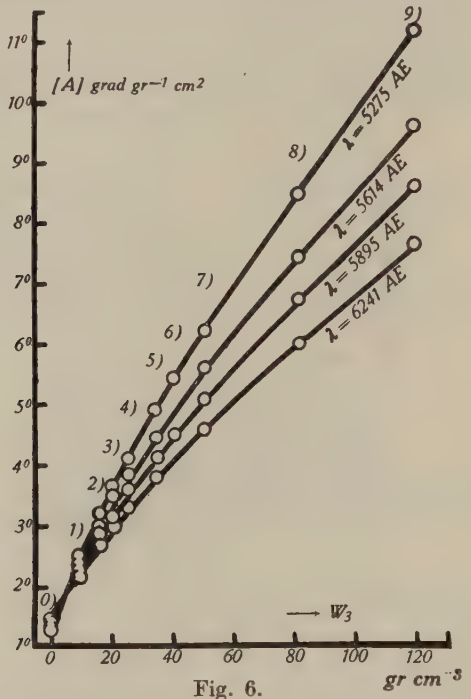

Fig. 6.

Diäthyltartrat in Benzol-Nitrobenzol-Mischungen.

[A] als Funktion der Nitrobenzolkonzentration

$$w_3 = \frac{\text{gr Nitrobenzol}}{100\ \text{cm}^3\ \text{Lösung}}$$

für vier verschiedene Wellenlängen. Die Bezifferung bezieht sich auf die Lösungsmittelangaben von Fig. 5.

polflüssigkeit als Lösungsmittel (Lösung 9). Mit abnehmender Nitrobenzolkonzentration nimmt in den $\frac{[A]-[A_0]}{w_3}$ und in P_3 die Auswirkung der Messfehler zu, so dass die Streuung der Punkte sehr gross wird, wie z. B. für Lösung 1) in Fig. 8. Die mittleren Fehler von Ordinaten und Abszissen sind als Kreuze eingetragen. Siehe

den Abschnitt über die Messgenauigkeit. Von einem anomalen Verhalten des Tartrates ist nichts mehr zu erkennen. Der Kurvenverlauf für die verschiedenen Wellenlängen ist annähernd gleich. Die Geraden von Fig. 8 werden durch folgende Gleichungen dargestellt:

$$\begin{aligned} \lambda = 6241\ \text{AE} \quad & \frac{[A]-[A_0]}{w_3} \cdot 100 = 3{,}39 + 0{,}019 \cdot P_3 \\ \lambda = 5275\ \text{AE} \quad & \frac{[A]-[A_0]}{w_3} \cdot 100 = 5{,}64 + 0{,}027 \cdot P_3 \end{aligned} \tag{7}$$

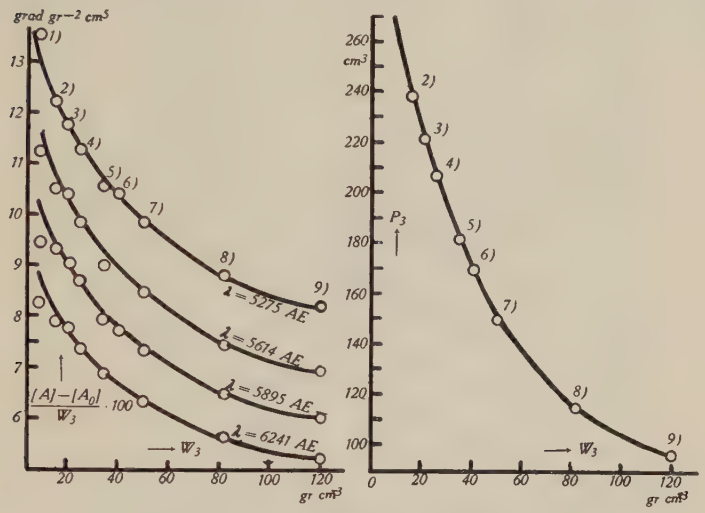

Fig. 7.

Diäthyltartrat in Benzol-Nitrobenzol-Mischungen.

7a) Drehungsänderung pro Gramm Nitrobenzol. $\frac{[A]-[A_0]}{w_3}$ als Funktion der Nitrobenzolkonzentration w_3 für vier verschiedene Wellenlängen.

7b) Molekularpolarisation P_3 von Nitrobenzol als Funktion von w_3.

Die Bezifferung bezieht sich auf die Lösungsmittelangaben von Fig. 5.

wenn die Drehung $[A]$ in grad $\cdot$ gr^{-1} $\cdot$ cm^2, die Konzentration w_3 in gr $\cdot$ cm^{-3} und die Molekularpolarisation P_3 in cm^3 angegeben werden.

Noch besser kommt die Ähnlichkeit des Verhaltens für die verschiedenen Wellenlängen zum Ausdruck, wenn man nicht die Änderung der Drehung $[A]$, sondern die Änderung der Grösse β_ν von Gleichung (6) betrachtet. Aus (6) und (7) folgt

$$\begin{aligned} \text{für } \lambda \cdot 6241\ \text{AE} \quad & \frac{\beta_\nu - \beta_\nu^0}{w_3} = 4{,}61 \cdot 10^{-37} + 0{,}0259 \cdot 10^{-37} \cdot P_3 \\ \text{für } \lambda = 5275\ \text{AE} \quad & \frac{\beta_\nu - \beta_\nu^0}{w_3} = 5{,}49 \cdot 10^{-37} + 0{,}0263 \cdot 10^{-37} \cdot P_3 \end{aligned} \tag{8}$$

wobei die gleichen Einheiten wie in den Gleichungen (6) und (6′) verwendet werden. Hier ändert sich die Steigung der Geraden beim Übergang von $\lambda = 6241$ AE zu $\lambda = 5275$ AE nur noch um 2%, während die Steigungsänderung bei den Geraden (7) 40% beträgt. Der letztgenannte Steigungsunterschied rührt also hauptsächlich von dem Faktor ν^2 in der Formel (6) für die Drehung her und hat mit der direkten Beeinflussung des aktiven Moleküls durch das Dipolfeld nichts zu tun. Der noch verbleibende Unterschied dürfte durch die Nenner $\nu_i^2 - \nu^2$ in Gleichung (6′) verursacht werden.

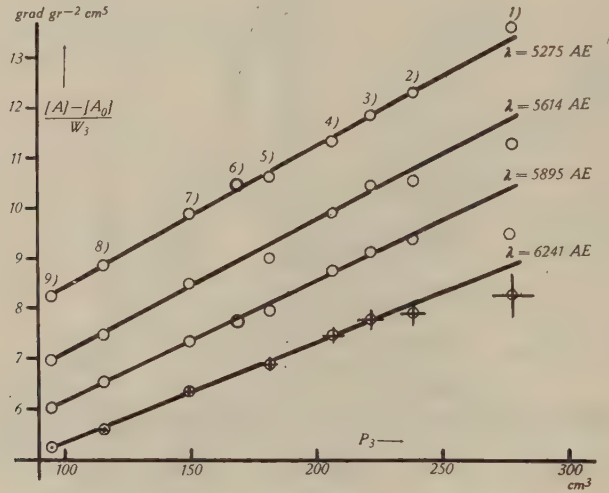

Fig. 8.

Diäthyltartrat in Benzol-Nitrobenzol-Mischungen.

Drehungsänderung pro Gramm Nitrobenzol als Funktion der Molekularpolarisation P_3 von Nitrobenzol. Die Bezifferung bezieht sich auf die Lösungsmittelangaben von Fig. 5. Die Kreuze geben die mittleren Fehler von Ordinaten und Abszissen an.

Da aber über die Änderung der Eigenfrequenzen ν_i nichts bekannt ist, können diese Nenner nicht eliminiert werden, um diese Annahme nachzuprüfen.

§ 7. Diäthyltartrat in Cyclohexan-Nitrobenzol-Mischungen. Aus § 6 folgt, dass Diäthyltartrat eine aktive Substanz ist, für welche Relation (4) in Benzol-Nitrobenzol-Mischungen sehr gut erfüllt ist. Sie kann also dazu benützt werden, die Relation in weitern Lösungsmittelpaaren nachzuprüfen. Man kann z. B. untersuchen, ob die Unlöslichkeit des aktiven Stoffes in einer der beiden Lösungsmittelkomponenten einen Einfluss auf die Gültigkeit obiger Relation hat.

In Cyclohexan, C_6H_{12}, lässt sich mit dem Tartrat keine dreiprozentige Lösung herstellen. Wenn daher Cyclohexan als unpolare Lösungsmittelkomponente verwendet werden soll, wird die Reihe der Lösungen nicht mit reinem Cyclohexan begonnen, sondern mit einem gewissen Gehalt an polarer Komponente, in diesem Fall mit 24 gr Nitrobenzol in 100 cm³ Lösung. Die einzelnen Lösungen, nach

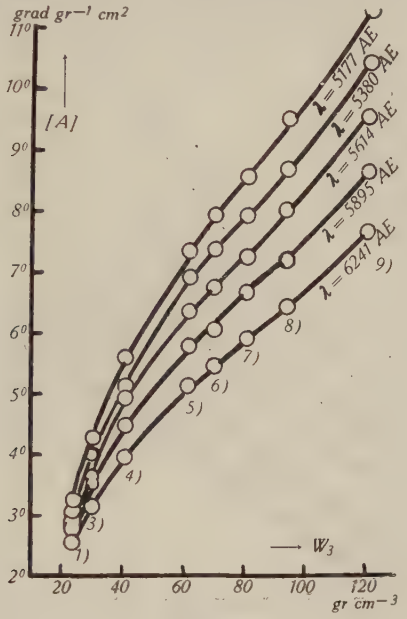

Fig. 9.

Diäthyltartrat in Cyclohexan-Nitrobenzol-Mischungen.

[*A*] als Funktion der Nitrobenzolkonzentration

$$w_3 = \frac{\text{gr Nitrobenzol}}{\text{100 cc Lösung}}$$

für fünf verschiedene Wellenlängen, wobei

9) Lösung in Nitrobenzol,

8) bis 1) Lösung in Mischungen fallender Nitrobenzolkonzentration.

steigendem Nitrobenzolgehalt geordnet, werden mit 1) bis 9) bezeichnet, wobei 1) der kleinsten Nitrobenzolkonzentration, 9) der Lösung in reinem Nitrobenzol entsprechen. Die Volumkonzentration des Tartrates beträgt 2,1 gr in 100 cm³ Lösung. In jeder Lösung werden für die fünf Wellenlängen $\lambda = 6241$ AE, $\lambda = 5895$ AE, $\lambda = 5614$ AE, $\lambda = 5380$ AE und $\lambda = 5177$ AE Drehwinkel und Brechungsindex gemessen.

Die aus diesen Messungen folgende Abhängigkeit der Drehung von der Nitrobenzolkonzentration w_3 zeigt Fig. 9. Der Verlauf der Kurven ist ähnlich demjenigen der Kurven von Fig. 6. Nur bei hohen Dipolkonzentrationen zeigen die Kurven von Fig. 9 ein abweichendes Verhalten. Bei Lösung 8), d. h. für $w_3 = 94$ gr, weisen sie einen Wendepunkt auf. Zur Berechnung der durch ein Gramm Nitrobenzol verursachten Drehungsänderung kann man für die $[A_0]$-Werte nicht die Drehungen im unpolaren Lösungsmittel be-

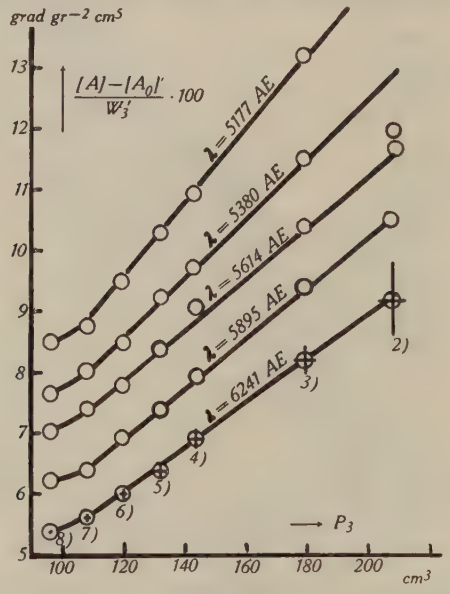

Fig. 10.

Diäthyltartrat in Cyclohexan-Nitrobenzol-Mischungen.

Drehungsänderung pro Gramm Nitrobenzol als Funktion der Molekularpolarisation P_3 von Nitrobenzol. Die Bezifferung bezieht sich auf die Lösungsmittelangaben von Fig. 9. Die Kreuze geben die mittleren Fehler von Ordinaten und Abszissen an. Es ist: $w_3' = w_3 - 24{,}058$ gr.

nützen, da das Tartrat in Cyclohexan ja unlöslich ist. Man geht daher von den Drehungen der Lösung kleinster Nitrobenzolkonzentration aus und bezeichnet sie mit $[A_0]'$. Die damit berechneten Drehungsänderungen $\frac{[A]-[A_0]'}{w_3'}$ werden für jede der fünf Wellenlängen als Funktionen der Molekularpolarisation P_3 in Fig. 10 aufgetragen. P_3 wird wiederum aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten der Lösungen berechnet. w_3' ist die Anzahl Gramm Nitrobenzol, die in 100 cm³ der betreffenden Lösung mehr vorhanden sind als in 100 cm³ der ersten Lösung von niedrigstem Nitrobenzol-

gehalt. Die mittleren Fehler der Punktkoordinaten sind in Fig. 10 als Kreuze eingetragen. Die für die Figuren benützten Zahlenangaben sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Aus Fig. 10 folgt, dass auch für den hier betrachteten Fall Gleichung (4) erfüllt ist. Bei den hohen Dipolkonzentrationen tritt aber eine Abweichung vom geradlinigen Verlauf ein. Die Drehungsänderung erfolgt nicht mehr proportional der Molekularpolarisation. Die Abhängigkeit der Drehung von der Nitrobenzolkonzentration, Fig. 9, zeigt einen dementsprechenden Verlauf. Es sieht

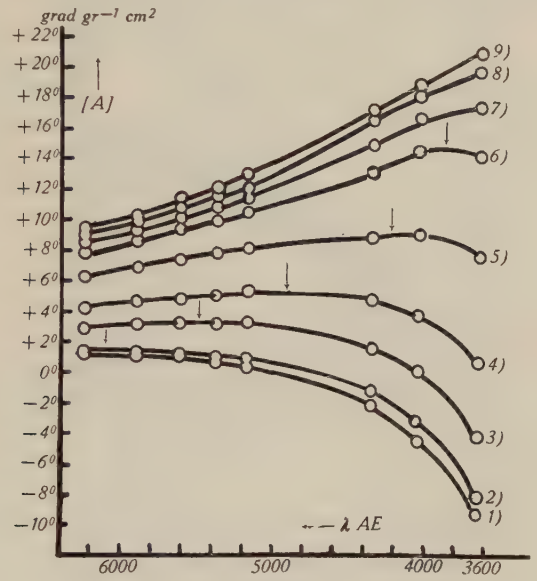

Fig. 11.

Diäthyltartrat in Pyridin-Benzol-Mischungen.
[*A*] als Funktion der Wellenlänge in
1) Benzol,
2) bis 8) Lösungen steigender Pyridinkonzentration,
9) Pyridin.

so aus, als ob die Cyclohexanmoleküle die Dipolmoleküle daran hindern würden, den ganzen, ihrer Konzentration entsprechenden Einfluss auf die aktiven Moleküle auszuüben. Je weniger Cyclohexan vorhanden ist, um so mehr kommt das Dipolfeld zu seiner vollen Wirkung, wodurch auch der Wendepunkt entsteht. Inwiefern dies eine Folge der Unlöslichkeit des Tartrates in Hexan ist, kann nicht entschieden werden, bevor weitere Beispiele zur Verfügung stehen, in welchen die aktive Substanz nur in der einen Lösungsmittelkomponente löslich ist.

§ 8. Diäthyltartrat in Benzol-Pyridin-Mischungen. Um das Verhalten der Drehung bei Verwendung eines polaren Lösungsmittels zu untersuchen, dessen Moleküle keine substituierten Benzolkerne sind, wie sie bis jetzt verwendet wurden und um den für die Messungen benützten Wellenlängenbereich möglichst auszudehnen, wird das sechsgliedrige, heterocyclische Pyridin C_6H_5N verwendet.

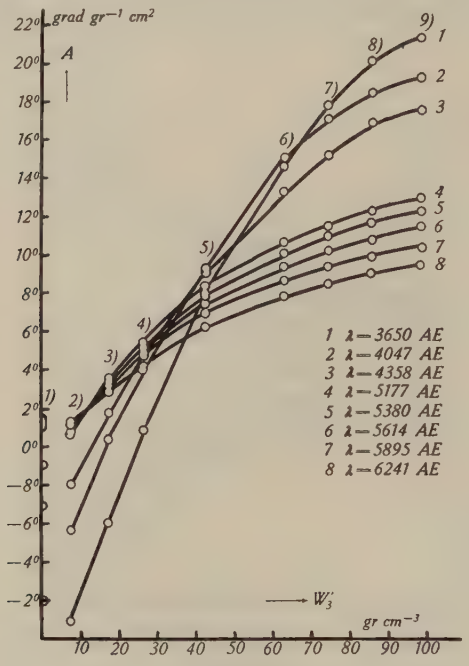

Fig. 12.

Diäthyltartrat in Pyridin-Benzol-Mischungen.

[*A*] als Funktion der Pyridinkonzentration

$$w_3 = \frac{\text{gr Pyridin}}{100\ \text{cm}^3\ \text{Lösung}}$$

für acht verschiedene Wellenlängen. Die Bezifferung bezieht sich auf die Lösungsmittelangaben von Fig. 11.

Sein Dipolmoment beträgt $2{,}1 \cdot 10^{-18}$ E.S.E. Seine Molekülgestalt und die bei steigender Konzentration durch Aneinanderlagerung (Assoziation) der Dipolmoleküle entstehenden Komplexe genügen den für die Gültigkeit der Gleichung (4) aufgestellten Bedingungen.

Das Tartrat wird in Benzol-Pyridin-Mischungen von steigendem Pyridingehalt gelöst, seine Volumkonzentration beträgt 3,1 gr

in 100 cm³ Lösung. Die einzelnen Lösungen, nach steigender Pyridinkonzentration geordnet, werden mit 0) bis 8) bezeichnet, wobei 0) der Verwendung von Benzol als Lösungsmittel, 8) der Verwendung von Pyridin entspricht. Die Messungen der Drehwinkel und

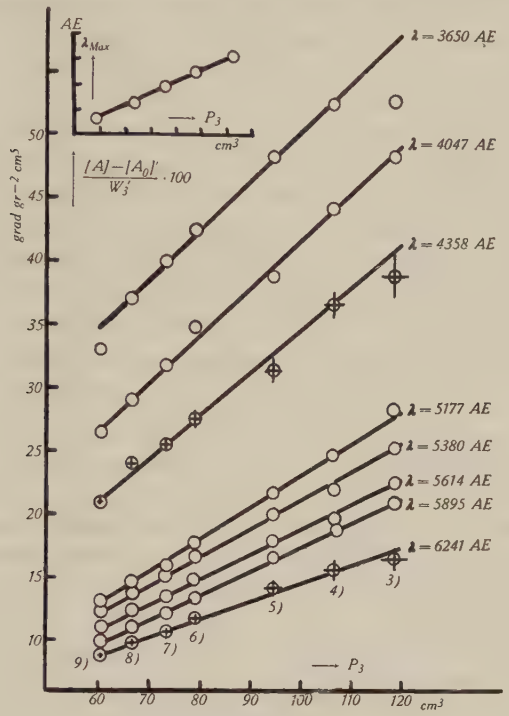

Fig. 13.

Diäthyltartrat in Pyridin-Benzol-Mischungen.

Drehungsänderung pro Gramm Pyridin als Funktion der Molekularpolarisation P_3 von Pyridin. Die Bezifferung bezieht sich auf die Lösungsmittelangaben von Fig. 11. Die Kreuze geben die mittleren Fehler von Ordinaten und Abszissen an.

$w_3' = w_3 - 7{,}493$ gr.

Fig. 13′.

Diäthyltartrat in Benzol-Pyridin-Mischungen.

Die Wellenlängen der Drehungsmaxima von Fig. 11 als Funktion der Molekularpolarisation P_3 von Pyridin.

der Brechungsindices werden für die Wellenlängen $\lambda = 6241$ AE, $\lambda = 5895$ AE, $\lambda = 5614$ AE, $\lambda = 5380$ AE, $\lambda = 5177$ AE, $\lambda = 4358$ AE, $\lambda = 4047$ AE und $\lambda = 3650$ AE ausgeführt. Fig. 11 zeigt für die verschiedenen Lösungen die Drehung als Funktion der Wellenlänge. Die aus diesen Messungen folgende Abhängigkeit der Drehung von

der Pyridinkonzentrations w_3 ist in Fig. 12 dargestellt. Diese Kurven sind für λ 6241 AE und für $\lambda = 3650$ AE ziemlich verschieden. Aus einem bis jetzt nicht erklärten Grund passt die Drehung in reinem Benzol, Lösung 0), nicht in den Verlauf der Kurven von Fig. 12. Beim Übergang von reinem Benzol zu der Benzol-Pyridinmischung kleinster Pyridinkonzentration scheint sich ein zusätzlicher Einfluss dieses Lösungsmittelgemisches bemerkbar zu machen, der dann für die weitern Gemische konstant bleibt und die Wirkung des Dipolfeldes nicht weiter stört. Man müsste durch Einschalten einer grösseren Anzahl von Lösungen zwischen Lösung 0) und 1) den genauern Verlauf der Drehung verfolgen, um eine Erklärung zu finden. Bei der Berechnung der Drehungsänderungen können also die Drehungen in Benzol nicht benützt werden, man verwendet dafür die Werte $[A_0]'$ der Lösung 1), die 7,5 gr Pyridin in 100 cm³ enthält. Die mit diesen Werten berechneten Drehungsänderungen $\frac{[A]-[A_0]'}{w_3'}$ sind für die einzelnen Wellenlängen in Fig. 13 gegen die aus DK-Messungen bestimmte Molekularpolarisation P_3 des Pyridins aufgetragen. w_3' entspricht dabei dem Pyridingehalt der verschiedenen Lösungen, vermindert um die in Lösung 1) vorhandene Menge, alles auf 100 cm³ Lösung bezogen. Die mittleren Fehler bei der Bestimmung der Drehungsänderungen und der Molekularpolarisation sind in Fig. 13 als Kreuze eingetragen. Die für Fig. 11—13 notwendigen Zahlenangaben sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Auch für diesen Fall gilt Relation (4) sehr gut für alle zur Messung verwendeten Wellenlängen. Die abweichende Lage des Punktes (60,5/33,0) entspricht vermutlich einem Beobachtungsfehler. Bei den Geraden der Fig. 13 ist keine Wellenlänge mehr vor den andern ausgezeichnet, die Drehungsmaxima spielen keine Rolle mehr. Die Gleichungen der Geraden sind

$$\begin{aligned} &\text{für } \lambda = 6241 \text{ AE} \quad \frac{[A]-[A_0]'}{w_3'} \cdot 100 = 0{,}10 + 0{,}14\, P_3 \\ &\text{für } \lambda = 3650 \text{ AE} \quad \frac{[A]-[A_0]'}{w_3'} \cdot 100 = 10{,}8 + 0{,}39\, P_3 \end{aligned} \tag{9}$$

wobei die Drehungen $[A]$ in [grad · gr^{-1} · cm²], die Nitrobenzolkonzentration w_3 in [gr/cm^{-3}] und die Molekularpolarisation in [cm³] gemessen werden. Die Steigung der Geraden ändert sich um 180% beim Übergang von der längsten zur kürzesten der verwendeten Wellenlängen. Auch hier kommt die Ähnlichkeit des Verhaltens für die verschiedenen Wellenlängen noch besser zum Ausdruck,

wenn die Änderungen der Grösse β_0 angegeben werden. Bei Benutzung der gleichen Einheiten wie in (8) und (6) gilt

$$\begin{aligned} &\text{für } \lambda = 6241 \text{ AE} \quad \frac{\beta_\nu - \beta_\nu'^0}{w_3'} = 1{,}38 \cdot 10^{-38} + 1{,}95 \cdot 10^{-38} \cdot P_3 \\ &\text{für } \lambda = 3650 \text{ AE} \quad \frac{\beta_\nu - \beta_\nu'^0}{w_3'} = 5{,}16 \cdot 10^{-38} = 1{,}86 \cdot 10^{-38} \cdot P_3 \end{aligned} \tag{10}$$

Hier ändert sich die Steigung nur noch um 5%, wobei die noch verbleibende Änderung wie in (8) auf die in den Nennern von β_ν auftretenden Differenzen $\nu_i^2 - \nu^2$ zurückzuführen ist.

Für die Lösungen 1) bis 5) kann die Lage der Drehungsmaxima angegeben werden. Trägt man die den Maxima entsprechenden Wellenlängen als Funktion der Molekularpolarisation des Pyridins auf, so erhält man eine Gerade, Fig. 13′ oben. Die Drehungsmaxima verschieben sich also proportional der auf die aktiven Moleküle wirkenden Feldstärke.

V. Apparate, Messmethoden und Messgenauigkeit.

§ 9. Zur Herstellung der verwendeten *Lösungen* werden, je nach der benötigten oder vorhandenen Substanzmenge, Fläschchen von 25 oder 50 cm³ Inhalt verwendet. Die nötige Menge der aktiven Substanz wird eingewogen, und ist für die verschiedenen Lösungen einer Reihe gleich auf $\pm$ 3 mg. Dann wird im Fall der Verwendung verschiedener Lösungsmittel mit der betreffenden Flüssigkeit bis zur Marke aufgefüllt und gewogen. Bei der Verwendung des Gemisches zweier Lösungsmittel wird die gewünschte Menge des polaren Lösungsmittels zur eingewogenen aktiven Substanz hinzugefügt, gewogen und dann bis zur Marke mit der unpolaren Komponente aufgefüllt und wieder gewogen. Die Gewichte werden auf Vakuum reduziert.

Die *Dichten* werden mit einem 5 cm³ fassenden Ostwald'schen Pyknometer gemessen.

Die *Drehwinkel* werden im 5 cm- oder 20 cm-Rohr mit einem Halbschattenpolarisationsapparat von Schmidt und Haensch, dessen Teilkreis die Ablesung von 0,01° erlaubt, bestimmt. Als Lichtquelle dient dabei der zum Polarisationsapparat gehörende Monochromator. Die Drehungsmessungen für die drei Linien $\lambda = 4358$ AE, 4047 AE, und 3650 AE der Untersuchung der Pyridin-Benzol-Lösungen in § 8 werden mit dem von Hagenbach[8]) konstruierten Polarisationsapparat für das ultraviolette Spektralgebiet

bestimmt. Als Lichtquelle dient eine Quarz-Quecksilberlampe. Da nur wenig Substanz zur Verfügung steht und die gleiche Drehungsröhre wie im Sichtbaren benützt wird, hat das parallele Strahlenbündel einen Durchmesser von nur 9 mm. Es sind die drei Hg-Linien bis $\lambda = 3600$ AE ausmessbar, die Linien bis $\lambda = 3000$ AE, wo die Absorption des Pyridins beginnt, sind zu wenig intensiv. Die photographischen Aufnahmen bestehen aus langen Spektrallinien, die durch Schwenkung des als Prisma ausgebildeten Analysators entstehen. Jede Linie weist eine Auslöschstelle auf, aus deren Lage der gesuchte Drehwinkel hervorgeht. Die Güte der Nullstellen der Linien hängt stark vom durchstrahlten Medium ab. Bei den aus drei Komponenten bestehenden Lösungen tritt ein Streulicht auf, das zu einer Aufhellung der Nullstellen führt. Die etwa 1½ bis 2 Stunden betragenden Expositionszeiten dürfen wegen der Verstärkung dieses Streulichtes nicht verlängert werden, so dass der Wellenlängenbereich der Messungen nicht bis $\lambda = 3000$ AE ausgedehnt werden kann. Zur Ausmessung werden die Filme in einer photographischen Vergrösserungsapparat gelegt und an dem vergrösserten Bild der Spektrallinien links und rechts von den Auslöschstellen Orte gleicher Intensität bestimmt und durch Mittelbildung dann auf die Lage des Intensitätsminimums geschlossen.

Die *Brechungsindices* werden mit einem Refraktometer nach Pulfrich bestimmt. Als Lichtquelle dient der auch bei den Drehungsmessungen verwendete Monochromator. Die Brechungsindices für die Wellenlängen 4358 AE, 4047 AE und 3650 AE werden durch geeignete Extrapolation gefunden.

Die *Dielektrizitätskonstanten* der verschiedenen Flüssigkeiten werden durch die Kapazitätsänderung eines Kondensators gemessen, dessen Dielektrikum das eine Mal durch Luft, das andere Mal durch die Flüssigkeit gebildet wird. Es gilt dann

$$\varepsilon = \frac{c'}{c}$$

wobei c = die Kapazität des leeren Flüssigkeitkondensators,
c' = die Kapazität des gefüllten Kondensators.

Zur Bestimmung dieser Kapazitätsänderungen wird die einfachste Form der sogenannten Überlagerungsmethode[9]) benützt. Zwei Röhrenschwingkreise, durch einen Resonanzkreis lose gekoppelt, ergeben durch die Überlagerung ihrer Schwingungen einen Differenzton, dessen Verschwinden zur Einstellung benützt wird. Ohne besondere Vorkehrungen reisst der Differenzton schon vor der Frequenzgleichheit ab und setzt symmetrisch dazu wieder ein. Der eine Kreis „nimmt den andern mit". Hier genügt es zum Einstellen,

wenn das Mittel aus beiden Stellungen des Messkondensators beim Abreissen und Wiedereinsetzen genommen wird. Für die vorliegende Arbeit dient ein Seibt-Drehplattenkondensator als Messkondensator, der mit seiner Einstellgenauigkeit von 0,3 pF gerade auch der Leistungsfähigkeit der ganzen Anordnung entspricht, und für dessen Überlassung ich Herrn Prof. ZICKENDRAHT bestens danke. Es wird mit einer Wellenlänge von 50 m gearbeitet. Der Flüssigkeitskondensator hat eine Leerkapazität von 24 pF und benötigt 3,5 cm³ Flüssigkeit (Fig. 14). Für die in Frage kommenden Flüssigkeiten wird oxydiertes Aluminium als Kondensatormaterial verwendet. Die Eichung geschieht mit Benzol.

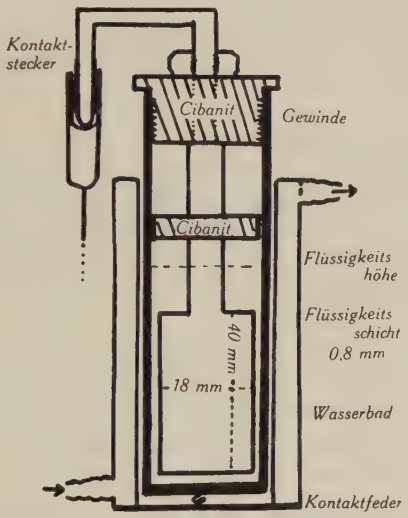

Fig. 14.
Flüssigkeitskondensator.

Die *Molekularpolarisation* der polaren Lösungsmittelkomponente wird aus der Dielektrizitätskonstanten der Lösung mit Hilfe der Mischungsregel erhalten.

$$P = \frac{\overline{M}_{1,2,3}}{d_{1,2,3}} \frac{\varepsilon_{1,2,3}-1}{\varepsilon_{1,2,3}+2} = c_1 P_1 + c_2 P_2 + c_3 P_3 \qquad (11)$$

$$P_3 = \frac{P - c_1 P_1 - c_2 P_2}{c_3}$$

wobei der Index 1 dem aktiven Molekül,
2 dem unpolaren Lösungsmittel,
3 dem polaren Lösungsmittel entspricht,

ferner c = dem Molenbruch
P = der Molekularpolarisation
d = der Dichte
M = dem Molekulargewicht.
$\overline{M}_{1,2,3} = c_1 M_1 + c_2 M_2 + c_3 M_3$

P_2 ist konstant und wird für Benzol und Cyclohexan berechnet aus $P_2 = \frac{M}{d}\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$. P_1 wird aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten an Lösungen des Tartrates im unpolaren Lösungsmittel mit Hilfe der Mischungsregel für ein Zweikomponentensystem bestimmt.

Die bei der Messung von ε, n, $[\alpha]$ und d konstante Temperatur von 20° C erhält man mit Hilfe eines elektrisch geheizten Wasserstromes. Ein Kontaktthermometer reguliert die Stromstärke, so dass die auftretenden Temperaturschwankungen 0,1° nicht übersteigen.

§ 10. Bei der Abschätzung der *Messgenauigkeit* stellt es sich heraus, dass die Brechungsindices, die Dichten, und Konzentrationen leicht so genau bestimmt werden können, dass ihre Fehler bei der Berechnung der Drehungen, der Drehungsänderungen und der Molekularpolarisationen ohne Bedeutung sind neben den Fehlern in der Bestimmung der Drehwinkel und der Dielektrizitätskonstanten.

Die mittleren Fehler von P_3 und $\frac{[A]-[A_0]}{w_3}$ sind derart, dass in den die Schlussresultate enthaltenden Figuren 8, 10 und 13 Ordinate und Abszisse eines Punktes, ungefähr den gleichen prozentualen Fehler aufweisen.

Um die in Tabelle 5 zusammengestellten Fehler zu überblicken, wird in jeder der drei Figuren für eine der Geraden bei jedem Punkt der mittlere Fehler seiner Koordinaten angegeben, für die andern Geraden sind die Angaben von derselben Grösse. Nur in Fig. 13 sind die Fehler der mit dem Ultraviolettpolarisationsapparat gemessenen Drehungsänderungen der Linien 4358 AE, 4047 AE und 3650 AE grösser als für die übrigen fünf Geraden.

Für die Punkte der Fig. 3 sind die Fehler zu klein, um eingezeichnet werden zu können.

Herzlichen Dank schulde ich Herrn Prof. A. Hagenbach, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstanden ist. Ebenso danke ich Herrn Prof. E. Miescher und Herrn Dr. W. Häg für ihre tatkräftige Unterstützung sowie Herrn Prof. P. Huber für die Überlassung der Institutsmittel.

Literatur.

[1]) C. O. Beckmann und K. Cohen, Journ. Chem. Phys. **4**, 784, 1936.
[2]) H. E. Marks und C. O. Beckmann, Journ. Chem. Phys. **8**, 831, 1940.
[3]) P. Debye, Polare Molekeln, Verlag Hirzel, Leipzig, 1929.
[4]) H. G. Rule und I. M. Hill, Journ. Chem. Soc. London, **122**, 2625, 1931.
[5]) A. R. Chamberts und H. G. Rule, Nature **130**, 910, 1934.
[6]) P. Pickard und Kenyon, Journ. Chem. Soc. London **105**, 830, 1914.
[7]) U. Condon, Rev. of Modern Phys. **9**, 432, 1937.
[8]) A. Hagenbach, Helv. Phys. Acta **3**, 168, 1930.
[9]) A. Herweg, Ztschr. für Phys. **3**, 36, 1920.
[10]) „Stereochemie" herausgegeben von K. Freudenberg, Leipzig, Verlag Deuteke, 1933.

Basel, Physikalische Anstalt der Universität.

Tabelle 1.

Drehung $[A] = \frac{[\alpha]}{n^2+2}$ *von Diäthyltartrat in verschiedenen aromatischen Lösungsmitteln.*

Lösung in	w	ε	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$	Drehung $[A]$ für die Wellenlängen λ						
				6440 AE	6241 AE	5895 AE	5614 AE	5380 AE	5177 AE	5090 AE
1) C_6H_5CHO . .	3,180	18,00	0,85	$8,3_2$	$8,8_7$	$9,3_1$	$11,0_1$	$11,9_6$	$12,8_1$	$13,2_4$
2) $C_6H_5NH_2$ . .	3,242	6,82	0,66	$7,3_4$	$7,8_0$	$8,8_0$	$9,7_6$	$10,7_1$	$11,7_0$	$12,2_0$
3) $C_6H_5NO_2$ . .	3,195	35,20	0,92	$6,8_7$	$7,4_1$	$8,3_9$	$9,2_4$	$10,1_4$	$11,0_1$	$11,4_5$
4) C_6H_5CN . . .	3,193	25,28	0,89	$6,1_3$	$6,4_2$	$7,1_4$	$7,7_8$	$8,3_1$	$8,9_0$	$9,1_2$
5) C_6H_5Cl . . .	3,186	5,69	0,61	$2,4_2$	$2,5_9$	$2,8_1$	$2,9_1$	$2,9_7$	$2,9_8$	$3,0_2$
6) C_6H_6	3,190	2,35	0,31	$1,3_0$	$1,3_9$	$1,4_0$	$1,3_3$	$1,2_5$	$1,1_5$	$1,1_0$
7) $C_6H_5CH_3$ . .	3,177	2,41	0,32	$1,1_7$	$1,2_3$	$1,2_5$	$1,1_9$	$1,0_4$	$0,8_5$	$0,7_2$
8) $C_6H_4(CH_3)_2$.	3,228	2,54	0,34	$0,8_2$	$0,7_6$	$0,6_6$	$0,5_1$	$0,2_6$	$0,0_5$	$-0,1_5$
9) $C_6H_5OCH_3$. .	3,126	4,38	0,53	$0,5_0$	$0,5_1$	$0,4_4$	$0,2_9$	$0,0_4$	$-0,2_2$	$-0,3_8$
10) Tartrat . . .	—	4,53	0,54	$1,7_3$	$1,7_7$	$1,8_4$	$1,8_4$	$1,8_0$	$1,7_6$	$1,7_3$

$[A] = \frac{[\alpha]}{n^2+2}$ in [grad gr^{-1} cm^2]

λ in [AE]

w = Volumkonzentration des Tartrates in [gr cm^{-3}]

ε = Dielektrizitätskonstanten der Lösungen

Tabelle 2.

Diäthyltartrat in Benzol-Nitrobenzol-Mischungen.

	w_3	G_3	ε	P_3	$\lambda = 6241$		$\lambda = 5895$		$\lambda = 5614$		$\lambda = 5275$	
					$[A]$	$[B]$	$[A]$	$[B]$	$[A]$	$[B]$	$[A]$	$[B]$
0)	0,000	2,600		—	1,39	—	1,38	—	1,33	—	1,18	—
1)	9,475	2,591	4,01	278	2,18	8,27	2,27	9,48	2,40	11,26	2,52	13,57
2)	16,244	2,602	5,16	239	2,68	7,91	2,90	9,35	3,02	10,52	3,22	12,26
3)	20,782	2,598	6,00	222	3,01	7,77	3,27	9,12	3,50	10,43	3,69	11,82
4)	25,660	2,592	6,98	207	3,31	7,47	3,61	8,72	3,87	9,88	4,13	11,31
5)	34,790	2,597	8,86	182	3,79	6,89	4,14	7,95	4,46	9,00	4,92	10,59
6)	40,340	2,608	10,15	169	—	—	4,49	7,73	—	—	5,45	10,47
7)	50,550	2,601	12,65	150	4,60	6,35	5,09	7,34	5,63	8,49	6,22	9,87
8)	82,071	2,593	21,98	116	6,03	5,65	6,74	6,53	7,46	7,47	8,49	8,85
9)	120,26	2,601	35,10	96	7,67	5,32	8,61	6,02	9,63	6,96	11,19	8,25

w_3 = Anzahl gr Nitrobenzol in 100 cm³ Lösung

G = Anzahl gr Diäthyltartrat in 100 cm³ Lösung

P_3 = Molekularpolarisation von Nitrobenzol in den verschiedenen Lösungen in [cm³]

$$[B] = \frac{[A] - [A_0]}{w_3} \cdot 100 \text{ in } [\text{grad} \cdot \text{gr}^{-2}\,\text{cm}^5].$$

Tabelle 3.

Diäthyltartrat in Cyclohexan-Nitrobenzol-Mischungen.

	w_3	w_3'	G	ε	P_3	$\lambda = 6241$		$\lambda = 5895$		$\lambda = 5614$		$\lambda = 5380$		$\lambda = 5177$	
						$[A]$	$[B]$	$[A]$	$[B]$	$[A]$	$[B]$	$[A]$	$[B]$	$[A]$	$[B]$
1)	24,058	0	2,121	6,55	—	2,56	—	2,78	—	2,90	—	3,17	—	3,26	—
2)	26,604	2,546	2,137	7,10	220	2,92	10,70	3,29	13,10	3,44	14,20	3,69	14,70	3,71	17,80
3)	30,382	6,324	2,124	8,04	208	3,14	9,20	3,45	10,50	3,64	11,70	3,98	11,95	4,27	16,00
4)	40,977	16,919	2,123	10,56	179	3,95	8,20	4,47	9,40	4,93	10,41	5,12	11,50	5,60	13,20
5)	61,443	37,385	2,133	16,66	143	5,14	6,91	5,79	7,93	6,36	9,09	6,93	9,72	7,36	10,92
6)	70,048	45,990	2,113	19,50	132	5,47	6,38	6,08	7,39	6,75	8,37	7,40	9,22	7,95	10,26
7)	80,345	56,287	2,120	23,05	119	5,93	6,00	6,68	6,92	7,27	7,77	7,95	8,48	8,60	9,49
8)	93,737	69,679	2,118	29,43	108	6,46	5,60	7,22	6,37	8,05	7,39	8,74	8,00	9,56	8,74
9)	120,26	96,20	2,121	35,06	96	7,71	5,35	8,72	6,17	9,63	7,00	10,50	7,62	11,40	8,46

$$w_3' = w_3 - 24{,}05 \text{ gr} \qquad [B] = \frac{[A] - [A_0]'}{w_3'} \cdot 100$$

Tabelle 4.

Diäthyltartrat in Pyridin-Benzol-Mischungen.

	w_3	w_3'	G	ε	P_3	$\lambda = 6241$		$\lambda = 5895$		$\lambda = 5614$		$\lambda = 5380$		$\lambda = 5177$		$\lambda = 4358$		$\lambda = 4047$		$\lambda = 3650$	
						$[A]$	$[B]$	$[A]$	$[B]$	$[A]$	$[B]$	$[A]$	$[B]$	$[A]$	$[B]$	$[A]$	$[B]$	$[A]$	$[B]$	$[A]$	$[B]$
1)	0	—	3,127	2,41	—	1,39	—	1,39	—	1,34	—	1,20	—	1,15	—	–0,99	—	–3,13	—	–7,99	—
2)	7,493	0	3,123	3,08	133	1,25	—	1,27	—	1,26	—	0,78	—	0,76	—	–2,00	—	–4,34	—	–9,08	—
3)	17,198	9,705	3,135	4,03	118,5	2,84	16,4	3,19	20,9	3,31	22,5	3,23	25,3	3,51	28,3	1,77	38,9	0,36	48,4	–3,98	52,5
4)	26,390	18,896	3,141	4,96	106,3	4,20	15,6	4,72	18,8	4,83	19,6	5,14	21,9	5,41	24,6	4,93	36,7	4,04	44,3	0,85	52,6
5)	42,588	35,095	3,128	7,11	94,4	6,23	14,2	6,96	16,5	7,42	17,9	7,88	20,3	8,39	21,7	9,01	31,4	9,29	38,9	7,89	48,3
6)	63,099	55,606	3,139	9,24	79,1	7,81	11,8	8,62	13,4	9,42	14,9	10,05	16,6	10,65	17,8	13,26	27,6	15,03	34,8	14,54	42,5
7)	74,622	67,129	3,146	10,87	73,3	8,49	10,7	9,35	12,2	10,19	13,5	10,92	15,1	11,48	15,9	15,17	25,5	17,02	31,8	17,75	39,9
8)	85,888	78,395	3,136	12,85	66,6	8,98	9,8	9,87	11,1	10,83	12,4	11,61	13,8	12,27	14,7	16,83	24,1	18,44	29,1	20,08	37,1
9)	98,860	92,507	3,142	—	60,5	9,43	8,8	10,35	9,9	11,46	11,2	12,21	12,4	12,96	13,2	17,52	20,9	19,22	26,5	21,30	33,0

$$w_3' = w_3 - 17{,}198 \text{ gr} \qquad [B] = \frac{[A] - [A_0]'}{w_3'} \cdot 100$$

Tabelle 5.

Mittlere Fehler der Drehwinkel für $\lambda = 6300$ AE – 5000 AE	$\pm 0{,}01^0$	
Mittlere Fehler der Drehwinkel für $\lambda = 4300$ AE – 3600 AE	$\pm 0{,}02^0$	
Mittlere Fehler der Dielektrizitätskonstanten für $\varepsilon = 2$	$\pm 0{,}01$	
Mittlere Fehler der Dielektrizitätskonstanten für $\varepsilon = 35$	$\pm 0{,}08$	
Daraus folgt für die Punkte von:	Mittlerer Fehler der Ordinaten	Mittlerer Fehler der Abszissen
Fig. 3. Diäthyltartrat in verschiedenen Lösungsmitteln	$\pm 0{,}04^0$	$\pm 0{,}01$
$[A] = f\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)$	grad gr^{-1} cm^2	—
Fig. 8. Diäthyltartrat in Benzol-Nitrobenzol-Mischungen		
$\frac{[A]-[A_0]}{w_3} = f(P_3)$ Lösung 1) bis 9)	$\pm 0{,}4$ bis $\pm 0{,}03$ grad gr^{-2} cm^5	$\pm 8{,}5$ bis $\pm 0{,}4$ cm^3
Fig. 10. Diäthyltartrat in Cyclohexan-Nitrobenzol-Mischungen		
$\frac{[A]-[A_0]'}{w_3'} = f(P_3)$ Lösung 2) bis 8)	$\pm 0{,}63$ bis $\pm 0{,}04$ grad gr^{-2} cm^5	$\pm 4{,}5$ bis $\pm 0{,}4$ cm^3
Fig. 13. Diäthyltartrat in Benzol-Pyridin-Mischungen		
$\frac{[A]-[A_0]}{w_3'} = f(P_3)$ Lösung 3) bis 9)		
für $\lambda = 6300$ AE bis $\lambda = 5000$ AE	$\pm 0{,}93$ bis $\pm 0{,}16$	$\pm 2{,}4$ bis $\pm 0{,}5$ cm^3
für $\lambda = 4300$ AE bis $\lambda = 3600$ AE	$\pm 1{,}88$ bis $\pm 0{,}32$ grad gr^{-2} cm^5	

Curriculum vitae

Am 23. Juli 1917 wurde ich, Noemi Gutzwiller, als Tochter des Hans Martin Gutzwiller von Oberwil (Baselland), Inhaber einer Maschinenbauwerkstätte, und der Marguerite geb. Enderlin, in Basel geboren.

Ich besuchte die Basler öffentlichen Schulen und bestand im Frühjahr 1937 am Mädchengymnasium die eidg. Maturitätsprüfung Typus B. Seit dem Sommersemester 1937 studiere ich an der Universität Basel. Im Herbst 1940 bestand ich den fachwissenschaftlichen Teil des Mittellehrerexamens, im Herbst 1941 denjenigen des Oberlehrerexamens in den Fächern Physik, Mathematik und Chemie. Das Nebenfachexamen in Chemie legte ich 1940, dasjenige in Mathematik 1941 und dasjenige in Theoretischer Physik 1942 ab.

Mit der Arbeit an vorliegender Dissertation, die unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Aug. Hagenbach stand, begann ich im Winter 1942/43, nachdem ich vorher schon im Vorgerückten Praktikum über optische Aktivität gearbeitet hatte.

Während meines durch häufige Vikariate an verschiedenen Schulen Basels unterbrochenen Studiums besuchte ich Vorlesungen und Praktika folgender Dozenten: A. L. Bernoulli, P. Buchner, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, M. Fierz, R. Flatt (sen.), A. Hagenbach, Th. Niethammer, W. Matthies, E. Miescher, A. Ostrowski, P. Ruggli, H. Rupe, O. Spiess, M. Wehrli, H. Zickendraht.